



JP11244656

Biblio

Page 1

Drawing



TREATMENT OF FLUORINE COMPOUND-CONTAINING GAS AND CATALYST

Patent Number: JP11244656

Publication date: 1999-09-14

Inventor(s): SUGANO SHUICHI;; IKEDA SHINZO;; YASUDA TAKESHI;; YAMASHITA HISAO;; AZUHATA SHIGERU;; TAMADA SHIN;; IRIE KAZUYOSHI

Applicant(s): HITACHI LTD

Requested Patent: ☐ JP11244656

Application Number: JP19980046824 19980227

Priority Number (s):

IPC Classification: B01D53/68

EC Classification:

Equivalents: JP3368820B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently decompose and treat a fluorine compound selected from CF₄, CHF₃, C₃F₈ and C₄F₈.

SOLUTION: A gas stream containing the fluorine compound selected from CF₄, CHF₃, C₃F₈, and C₄F₈ is brought into contact with either one of catalysts consisting of Al and Zn, Al and Ni, or Al, Ni and Zn at about 200-800 deg.C under the presence of water vapor. Thus, the fluorine in the gas stream is efficiently converted into hydrogen fluoride at relatively lower temperatures.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-244656

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 0 1 D 53/68

B 0 1 D 53/34

1 3 4 C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-46824

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 池田 伸三

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 安田 健

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

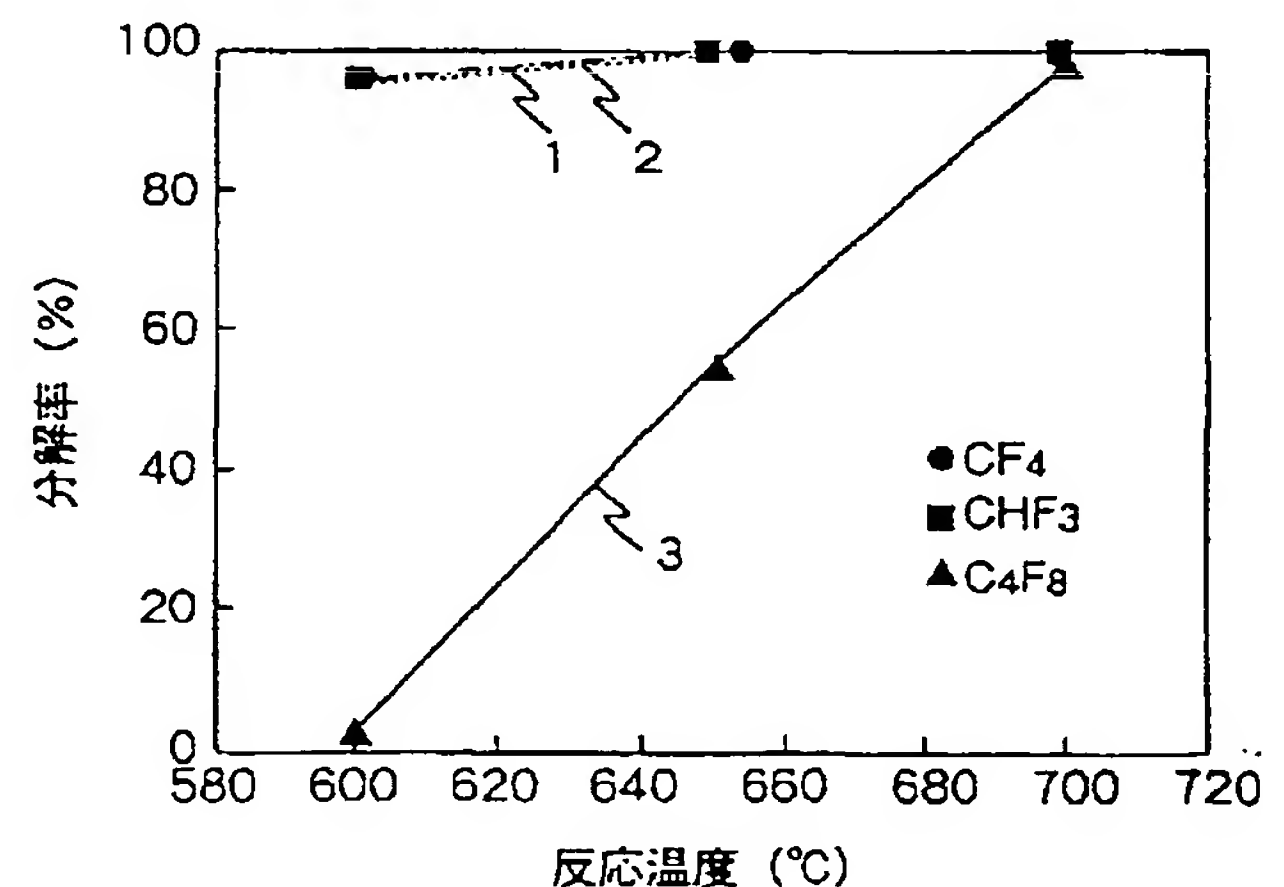
(54) 【発明の名称】 フッ素化合物含有ガスの処理方法および触媒

(57) 【要約】

【課題】 CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_8 、 C_4F_8 から選ばれたフッ素化合物を効率良く分解処理する。

【解決手段】 CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_8 、 C_4F_8 から選ばれたフッ素化合物を含むガス流を、水蒸気の存在下でAlとZn、AlとNi又はAlとNiとZnからなる触媒のいずれかと約200～800℃で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化する。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素化合物含有ガスをフッ素化合物分解触媒の下で加水分解してフッ化水素を含む分解生成物を生成する方法であって、 CF_4 あるいは CHF_3 からなるフッ素化合物を Al と Zn からなる触媒によって処理し、 C_4F_8 からなるフッ素化合物を Al と Zn からなる触媒あるいは Al と Zn と Ni からなる触媒によって処理し、 C_3F_8 からなるフッ素化合物を Al と Ni からなる触媒によって処理することを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、前記フッ素化合物を加水分解することによって生成した分解生成物を含むガスをアルカリ洗浄して酸成分を除去することを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項3】 CF_4 、 CHF_3 および C_4F_8 から選ばれたフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Zn からなり、少なくとも Al と Zn の複合酸化物が含まれ、 Al と Zn の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 $\text{Zn} : 50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項4】 C_4F_8 からなるフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Zn と Ni からなり、酸化物の形で含まれ、 Al と Zn と Ni の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 Zn と Ni の合計 : $50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項5】 C_3F_8 からなるフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Ni からなり、少なくとも Al と Ni の複合酸化物が含まれ、 Al と Ni の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 $\text{Ni} : 50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_8 、 C_4F_8 から選ばれるフッ素化合物を、フッ素化合物分解触媒を用いて加水分解する方法及びフッ素化合物分解触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_8 、 C_4F_8 などのフッ素化合物ガスは、半導体エッチング材料、半導体及び半導体装置洗浄用などに使用されている。しかし、これらのフッ素化合物は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こす。今後、これらのフッ素化合物の使用後の処理に対して、厳しい規制が行われると予想される。

【0003】 フッ素化合物ガスの分解処理方法の一例が、特開平7-116466号公報および特開平7-132211号公報に記載されている。特開平7-116466号公報には、 PFC (perfluorocompounds) ガスを水又は酸素を含む

ガスの存在下で $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度でフッ化水素処理無機酸化物からなる分解剤と接触させて PFC ガスを分解することが記載されている。特開平7-132211号公報には、 PFC ガスをフッ化水素の存在下で 500°C 以上の温度で Si 、 W 、 Mo 、 V 、 B の酸化物から選ばれた分解剤と接触させることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、 CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_8 、 C_4F_8 から選ばれたフッ素化合物を分解剤を用いずに、比較的低い温度で効率よく分解する方法及びフッ素化合物分解触媒を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に記載の発明は、フッ素化合物含有ガスをフッ素化合物分解触媒の下で加水分解してフッ化水素を含む分解生成物を生成する方法であって、 CF_4 あるいは CHF_3 からなるフッ素化合物をアルミニウム (Al) と亜鉛 (Zn) からなる触媒によって処理し、 C_4F_8 からなるフッ素化合物を Al と Zn からなる触媒あるいは Al と Zn とニッケル (Ni) からなる触媒によって処理し、 C_3F_8 からなるフッ素化合物を Al と Ni からなる触媒によって処理することを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法にある。

【0006】 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、前記フッ素化合物を加水分解することによって生成した分解生成物を含むガスをアルカリ洗浄して酸成分を除去することを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法にある。

【0007】 請求項3に記載の発明は、 CF_4 、 CHF_3 および C_4F_8 から選ばれたフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Zn からなり、少なくとも Al と Zn の複合酸化物が含まれ、 Al と Zn の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 $\text{Zn} : 50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒にある。

【0008】 請求項4に記載の発明は、 C_4F_8 からなるフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Zn と Ni からなり、酸化物の形で含まれ、 Al と Zn と Ni の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 Zn と Ni の合計 : $50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒にある。

【0009】 請求項5に記載の発明は、 C_3F_8 からなるフッ素化合物を加水分解するために使用される触媒であって、 Al と Ni からなり、少なくとも Al と Ni の複合酸化物が含まれ、 Al と Ni の比率が原子比で $\text{Al} : 50-99$ モル%、 $\text{Ni} : 50-1$ モル% からなることを特徴とするフッ素化合物分解触媒にある。

【0010】 本発明の触媒は、硫黄 (S) を添加してもよく、これによりフッ素化合物の分解活性を高めること

ができる。Sの添加方法としては、触媒調製時に硫酸塩を使用する、硫酸を使用する、などが適用できる。触媒中のSは、 SO_4 イオンの形態等で存在し、触媒の酸性質を強める働きをする。

【0011】本発明の触媒におけるAlの比率は50-99モル%で、残りがZn、Ni或いはZnとNiである。この比率をずれると、フッ素化合物の分解活性が悪くなる。

【0012】本発明の分解処理方法では、 CF_4 などのフッ素化合物を含むガス流中に酸素を添加してもよい。分解ガス中のCOの酸化反応に使うことができる。

【0013】添加する水蒸気の量は、水素分子が処理するフッ素化合物中のF数と少なくとも同等になるよう調節する必要がある。このことにより、化合物中のFはHFになり、分解生成物中のFは後処理しやすいハロゲン化水素の形態となる。

【0014】本発明の処理方法における反応温度は、フッ素化合物の種類および触媒成分によって異なる。AlとZnからなる触媒を用いる場合の反応温度は、対象ガスが C_4F_8 のときには650-800℃が好ましく、 CHF_3 又は、 CF_4 のときには500-800℃が好ましい。AlとZnとNiからなる触媒により C_4F_8 ガスを分解するときの反応温度およびAlとNiからなる触媒により C_3F_8 ガスを分解するときの反応温度は、いずれも650-800℃が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食速度が急激に大きくなる。逆に、これ以下の温度では分解率が低い。

【0015】また、本発明の処理方法における分解生成物にはHFが含まれるので、大気中へ放出する前に予め水あるいはアルカリ水溶液をスプレーして洗浄し、HFを除去することが望ましい。これらの洗浄方法は効率が高く、結晶析出などによる配管の閉塞が起こりにくいので好ましい。水あるいはアルカリ水溶液中に分解生成ガスをバブリングする方法あるいは充填塔を用いて洗浄する方法でもよい。また、アルカリ性の固体を用いてもよい。

【0016】本発明の触媒を調製するためのAl原料としては、 γ -アルミナ、 γ -アルミナと δ -アルミナの混合物などを使用することができる。ベーマイトなどをAl原料として用い、最終的な焼成により酸化物を形成するのも好ましい方法である。

【0017】本発明の触媒を調製するための各種金属成分の原料としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物などを用いることができる。

【0018】本発明の触媒の製造法は通常、触媒の製造に用いられている沈殿法、含浸法、混練法、などいずれも使用できる。

【0019】また、本発明における触媒は、粒状のまま或いはハニカム状などに成形して使用することができる。

る。成形法としては、押出成形法、打錠成形法、転動造粒法など任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することもできる。

【0020】本発明の処理方法を実施するために使用される反応器は、通常の固定床、移動床あるいは流動床型のものでもよいが、分解生成ガスとしてHFなどの腐食性のガスが発生するので、これらの腐食性のガスによって損傷しにくい材料で反応器を構成すべきである。

【0021】既設の半導体工場へ本発明のフッ素化合物含有ガスの処理方法を適用することもできる。この場合、分解反応槽の前段でガス中に含まれる SiF_4 などの不純物を予め除去すると、触媒の性能低下が起こりにくい。半導体工場には一般に酸成分ガスの排ガス処理装置及び廃液処理装置があるため、これを利用し、本発明の触媒のみを CF_4 などのフッ素化合物の排ガスラインに設置し、水蒸気を添加して加熱すれば、フッ素化合物を分解処理することができる。

【0022】また、本発明の装置全体あるいは一部をトラック等に積載し、廃棄されたフッ素化合物詰めボンベが貯蔵されている場所へ運搬して、処理することもできる。また、排ガス洗浄槽内の洗浄液を循環する循環ポンプや、排ガス中の一酸化炭素などを吸着する排ガス吸着槽を同時に搭載してもよい。発電機などを搭載してもよい。

【0023】本発明のフッ素化合物の分解処理方法によれば、従来の他の処理方法に比べて低温でフッ素化合物を分解することができる。

【0024】フッ素化合物含有ガスを処理する場合、分解して生成するHFなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が低温であるため腐食速度が小さく、装置のメンテナンス頻度を減少できる。

【0025】又、本発明のフッ素化合物含有ガス処理方法は、フッ素化合物を分解する触媒分解工程と分解生成ガス中の酸成分を除去する工程とを備えるだけでよいので、装置を小型化できる。

【0026】又、本発明の処理方法は、フッ素化合物と水蒸気との反応によるため、安全性が高く、可燃ガスを使用した場合のように爆発などの危険性がない。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0028】（実施例1）純度99%以上の CF_4 ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を反応管上部へマイクロチューブポンプを用いて供給しガス化させた。反応ガス中の CF_4 濃度は約0.5%であり、水蒸気はフッ素化合物の約50倍となるように流量を調節した。この反応

ガスを、AlとZnからなるフッ素化合物分解触媒を設置してある反応管に供給し、空間速度1,000 毎時で触媒と接触させた。反応管は外部から電気炉により加熱し、触媒を所定温度に保つようにした。

【0029】反応管は内径32mmのインコネル製で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。反応管を出た分解生成ガスは水酸化ナトリウム溶液中にバブリングさせたあとで大気中に放出した。CF₄の分解率は、TCD (Thermal Conductivity Detector)ガスクロマトグラフにより次式で求めた。

【0030】

【数1】

$$\text{分解率} = \left(1 - \frac{\text{出口のフッ素化合物}}{\text{供給したフッ素化合物}} \right) \times 100 (\%)$$

【0031】AlとZnからなる触媒は次のようにして調製した。市販のペーナイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末126.65gに、硝酸亜鉛6水和物96.39gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃の温度に約2時間加熱して乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Zn=85:15 (mol %)であった。

【0032】触媒の結晶形態をX線回折分析により調べたところ、検出されたピークは全てZnAl₂O₄のものであり、AlとZnは複合酸化物の形態で存在していた。X線回折パターンを図2に示す。なおX線源にはCuK α 線を用いた。

【0033】図1に、CF₄の各温度での分解率、並びに同様の方法で分解したCHF₃、C₄F₈の分解率も併せて示す。CHF₃、C₄F₈の分解率はFID (Flame Ionization Detector)ガスクロマトグラフを用いて算出した。

【0034】図1中の符号1はCF₄の分解率を示す曲線であり、符号2はCHF₃の分解率を示す母線、符号3はC₄F₈の分解率を示す曲線である。これからわかるように、反応温度が高くなるほど、高い分解率が得られる。

【0035】CF₄およびCHF₃の分解では、反応温度600℃以上で90%を超える分解率が得られた。C₄F₈の分解では、反応温度650℃で約50%、700℃でほぼ100%の分解率が得られた。

【0036】(実施例2) AlとNiからなる触媒を用いて、実施例1と同様の方法でC₃F₈の分解活性を調べた。AlとNiからなる触媒は次のようにして調製した。市販のペーナイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物210.82gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で

2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=80:20 (mol %)であった。図3の各温度での分解率を示す。なお、C₃F₈の分解率はFIDガスクロマトグラフを用いて算出した。

【0037】図4にAlとNiからなる触媒のX線回折パターンを示す。X線源にはCuK α 線を用いた。検出されたピークはNiAl₂O₄とNiOのものであり、AlとNiの一部は複合酸化物を形成していた。

【0038】図3より、C₃F₈の分解率は、反応温度600℃では20%程度にすぎなかったが、反応温度650℃で50%程度になり、反応温度700℃で80%以上が得られ、反応温度750℃でほぼ100%になることが明らかにされた。

【0039】(実施例3) AlとNiとZnからなる触媒を用いて、実施例1と同様の方法でC₄F₈の分解活性を調べた。AlとNiとZnからなる触媒は次のようにして調製した。市販のペーナイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物210.82g、硝酸亜鉛6水和物152.31gを添加し、水を加えて混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=80:20 (mol %)、Al:Zn=85:15 (mol %)であった。図5に各温度での分解率を示す。なお、C₄F₈は分解率はFIDガスクロマトグラフを用いて算出した。AlとZnからなる触媒にくらべて、AlとNiとZnからなる触媒の方が、低い反応温度での分解率が高いことが明らかにされた。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、CF₄、CHF₃、C₃F₈、C₄F₈から選ばれるフッ素化合物ガスを、フッ素化合物分解触媒を用いて比較的低い温度で効率よく分解することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】AlとZnからなる触媒によるCF₄、CHF₃、C₄F₈の分解率と反応温度との関係を示す特性図。

【図2】AlとZnからなる触媒のX線回折パターンを示す図。

【図3】AlとNiからなる触媒によるC₃F₈の分解率と反応温度との関係を示す特性図。

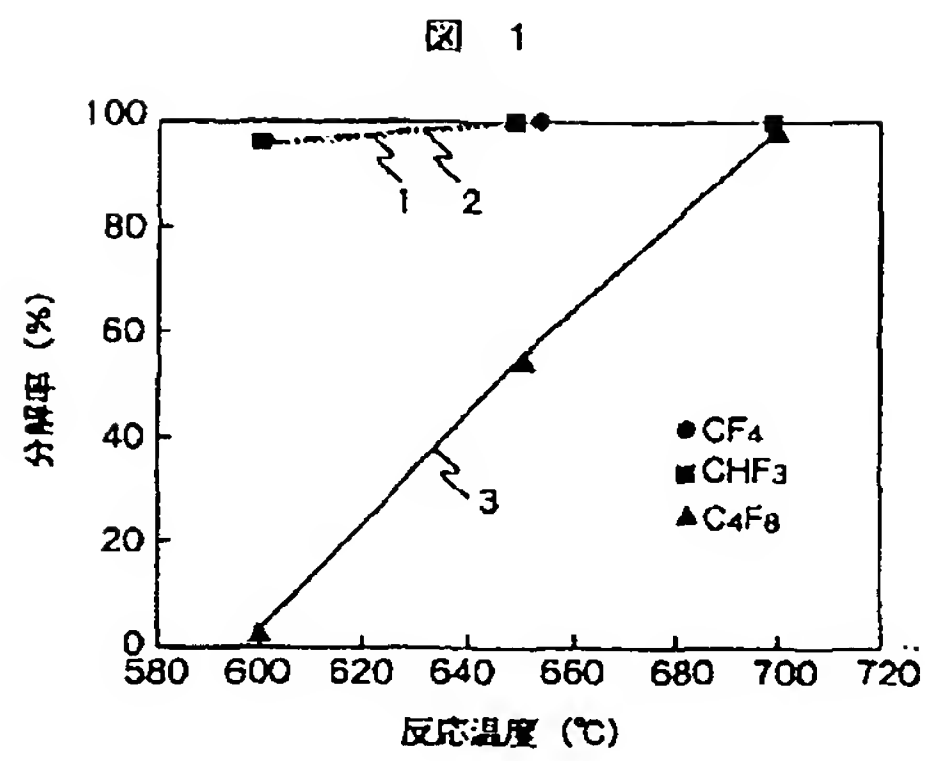
【図4】AlとNiからなる触媒のX線回折パターンを示す図。

【図5】AlとNiとZnからなる触媒によるC₄F₈の分解率と反応温度との関係を示す図。

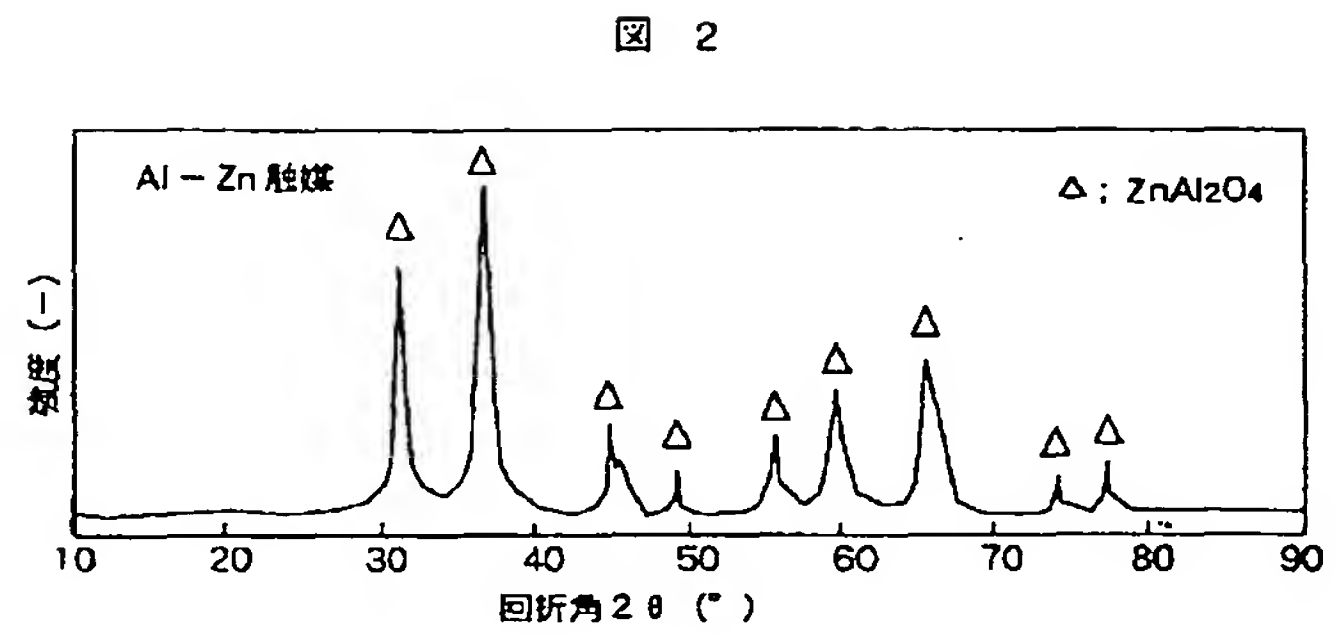
【符号の説明】

1…CF₄の分解率を示す曲線、2…CHF₃の分解率を示す曲線、3…C₄F₈の分解率を示す曲線。

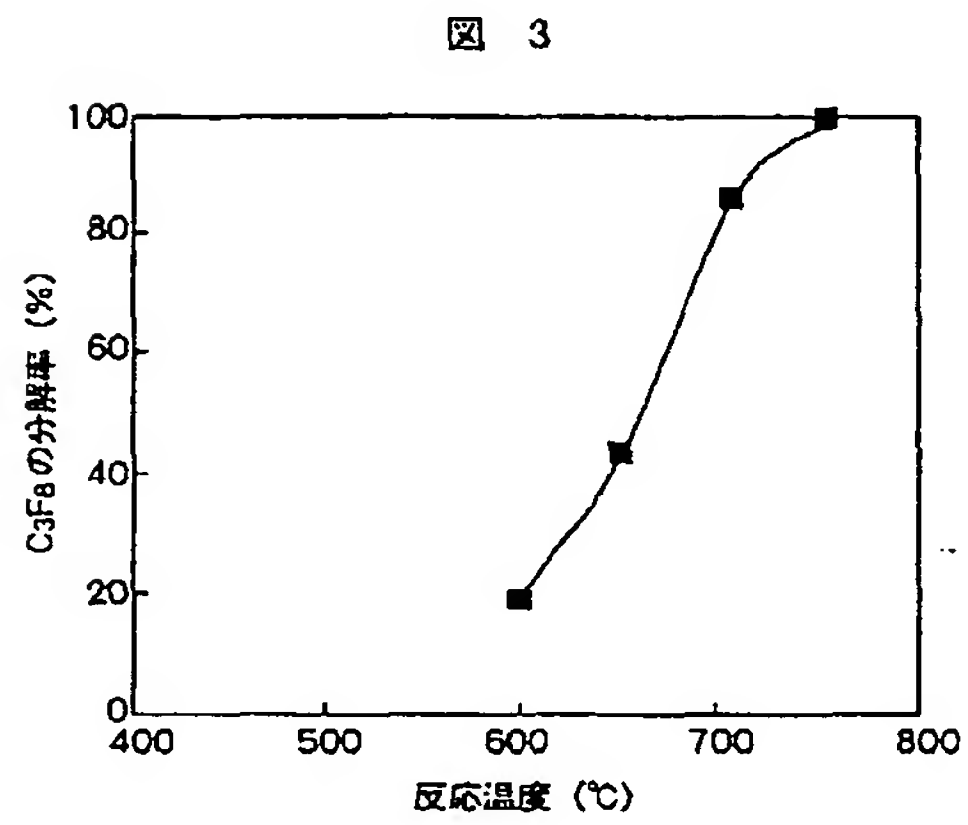
【図 1】



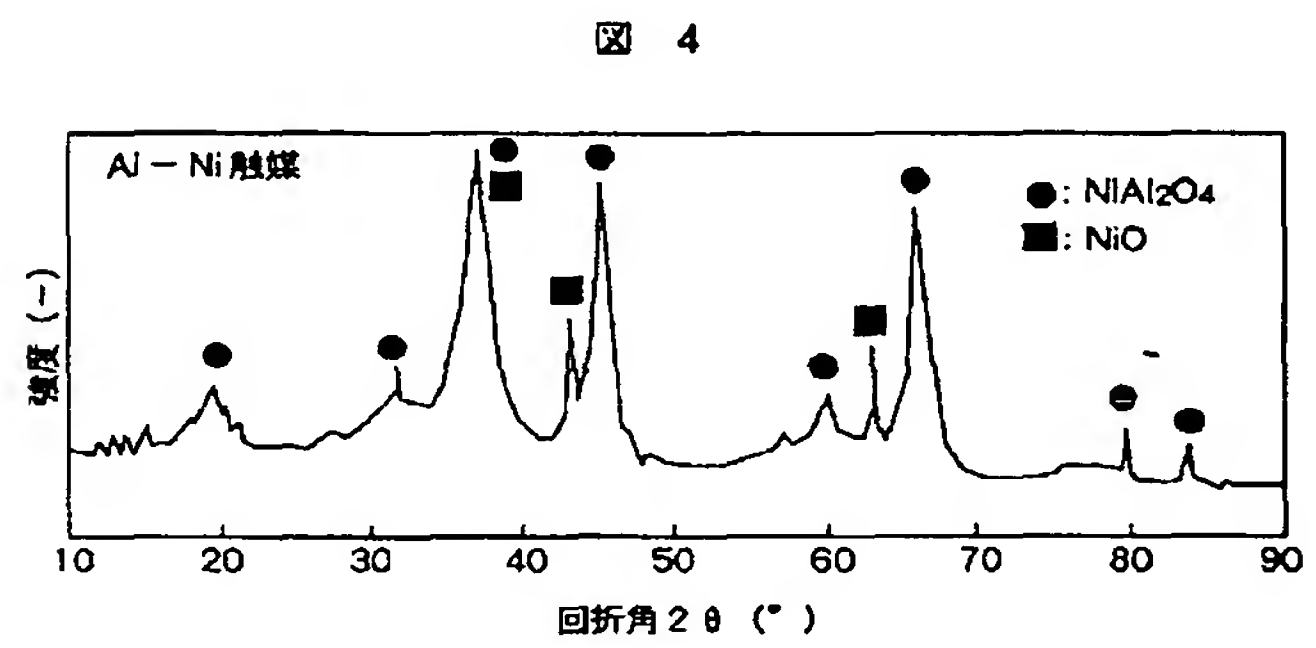
【図 2】



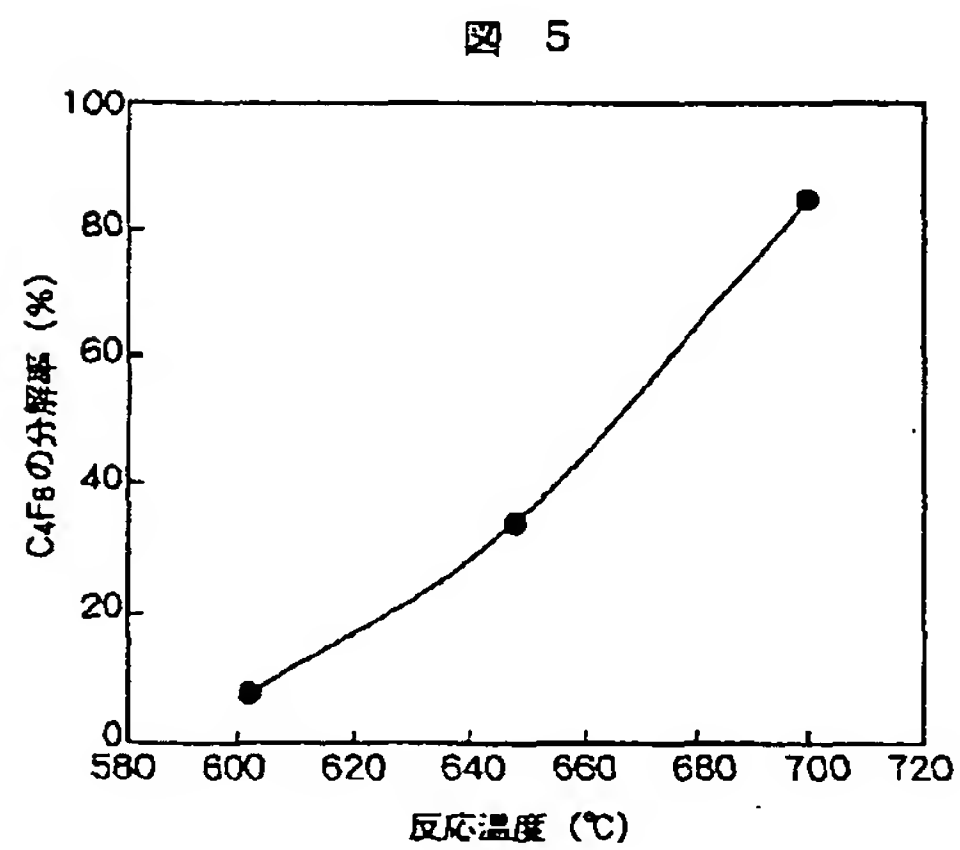
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小豆畑 茂
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 玉田 慎
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 入江 一芳
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会
社日立製作所日立工場内